ÜBER

DAS FETT UND EIN ÄTHERISCHES ÖL DER SABADILLSAMEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER KÖNIGLICH BAYRISCHEN

FRIEDRICH-ALEXANDER-UNIVERSITÄT

ZU ERLANGEN

ZUR ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT

VON

ERNST ALEXANDER OPITZ

APPROB. APOTHEKER AUS DRESDEN.

BERLIN 1891.

DRUCK DER NORDDEUTSCHEN BUCHDRUCKEREI UND VERLAGSANSTALT
WILHELMSTRASSE No. 32.

MEINEM

LIEBEN VÄTERLICHEN FREUNDE

HERRN ALEXANDER KLINGSOHR

IN DRESDEN

GEWIDMET.

Nachstehende Arbeit wurde im pharmakologischen Institute der Universität Leipzig ausgeführt. Herrn Prof. Dr. R. BOEHM, Direktor des pharmakologischen Instituts, meinem hochverdienten Lehrer, fühle ich mich veranlaſst, noch an dieser Stelle für die liebenswürdige Unterstützung meiner Arbeit den ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535709_0111

Über das Fett und ein ätherisches Öl der Sabadillsamen.

Über die neben den Alkaloiden und der Veratrumsäure in den Sabadillsamen enthaltenen chemischen Bestandteile sind, wie es scheint, eingehendere Untersuchungen bisher nicht angestellt worden.

Den Anstofs dazu, zunächst die im Äther resp. Benzin löslichen, nichtbasischen Stoffe der Samen genauer zu studieren, gaben von Pelletier und Caventou[1] schon vor langer Zeit mitgeteilte Beobachtungen über eine eigentümliche Fettsäure, welche im Sabadillsamen enthalten sein soll. Die genannten Autoren nannten diese Säure Sabadillsäure und beschreiben sie als flüchtig, unter 20° krystallinisch, bei höherer Temperatur sublimierbar, von buttersäureartigem Geruche und sprachen die Vermutung aus, dafs sie der Buttersäure oder Isovaleriansäure an die Seite zu stellen sei.

Wright und Luff[2] halten die Angelikasäure (Methylkrotonsäure), die sich vom Cevadin unter Bildung von Cevin abspaltet, für identisch mit der Sabadillsäure; im übrigen findet man in der Litteratur keinerlei auf Charakterisierung dieser Säure gerichtete Forschungen erwähnt.

Pelletier und Caventou erhielten die Säure durch Verseifung des Fettes mit Kali, Zersetzen der Seife mit Weinsäure und Destillation. Das Destillat, mit Barytwasser neutralisiert, gab das nach Buttersäure riechende Barytsalz, und aus diesem wurde die Säure wieder mit Phosphorsäure frei gemacht und, unterhalb der Siedetemperatur des Wassers abdestilliert, in Nadeln erhalten.

Dem hiesigen pharmakologischen Institute stand durch die dankenswerte Liberalität der Firma Gehe & Co. in Dresden, welche das

[1] Annales de Chim. et de Phys. 14, 69 (1819).

[2] Journ. of the chem. soc. 33, 338 (1879).

Sabadillfett bei der Veratrinbereitung als Nebenprodukt gewinnt, solches in jeder wünschbaren Quantität zur Verfügung; ich habe mich daher auf Veranlassung des Herrn Professors Dr. Boehm einer eingehenden Untersuchung dieses Fettes unterziehen können, deren Resultate in nachstehendem kurz zusammengefast sind.

Das Fett wird durch Erschöpfen der gemahlenen Samen mit Petroleumbenzin und Abdestillieren des Extraktionsmittels im Vakuum erhalten. Es ist flüssig, von braungrüner, im durchfallenden Licht rotbrauner Farbe, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol und besitzt den nicht unangenehmen Geruch, welchen frische Sabadillsamen beim Pulvern entwickeln. Das spezifische Gewicht wurde auf 0,953 festgestellt.

Saure Reaktion war vermittelst Lakmuspapier nicht nachweisbar. Trotzdem wurde ein Teil des Fettes mit Wasserdämpfen destilliert; die zuerst übergehenden Tropfen reagierten zwar schwach sauer, die weiterhin übergehende Flüssigkeit zeigte aber diese Reaktion nicht mehr, so dafs auch das Gesamtdestillat Lackmus nicht merklich veränderte. Bei diesem Vorversuche machte ich jedoch die Wahrnehmung, dafs nach längerem Stehen sich in dem starkgetrübten Destillat die Trübung zu Tröpfchen verdichtete, und bald an der Oberfläche nicht unbeträchtliche Mengen einer Flüssigkeit sich abschieden, die durch ihren gewürzhaften Geruch und ihr sonstiges Verhalten (verdunstbare Fettflecken auf Papier u. s. w.) sich unverkennbar als ätherisches Öl charakterisierte.

Dieses ätherische Öl abzutrennen, hatte die Firma Schimmel & Co. in Leipzig die Güte. Die Ausbeute betrug aus 2,2 kg Fett 70 g ätherischen Öles. Die Resultate der Untersuchung desselben werden unten mitgeteilt werden. Der Firma Schimmel & Co. erlaube ich mir auch an dieser Stelle für ihr bereitwilliges Entgegenkommen den verbindlichsten Dank auszusprechen. — Das vom ätherischen Öle befreite Fett war nunmehr fast geruchlos und diente vorerst zu folgenden Versuchen:

1. Die Destillation mit Wasserdampf wurde nach Zusatz von Schwefelsäure wiederholt, um etwaige durch starke Säuren abspaltbare flüchtige Säuren zu erhalten, aber ohne irgendwelches Resultat; ich erhielt ein absolut neutrales Destillat;
2. hierauf wurde ein Teil des Fettes unter Vorlage mit Kalihydrat verseift und die Seifenlösung gleichfalls der Destillation mit Wasserdämpfen unterzogen. Es liefs sich im Destillat nicht die Spur eines flüchtigen Alkohols nachweisen, ebensowenig Trimethylamin.

Nach diesen negativen Resultaten konnte ich unbedenklich zur Verseifung des gesamten Fettes schreiten, und ich stellte aus 2 kg Fett 800 g Kali causticum fusum des Handels und 6 kg 40proz. Alkohols eine klare Seifenlösung dar, die sich auf Wasserzusatz und in viel Wasser gegossen, nicht wesentlich trübte. Der Alkohol wurde, soweit angängig, abdestilliert und dann auf dem Wasserbad völlig verjagt. Die nunmehr wässerige Seifenlösung wurde mit Weinsäure zersetzt und das Gemenge abermals der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen.

Konnte ich schon bei der Zersetzung der Seife, entgegen den Angaben von Pelletier und Caventou, keinen Geruch nach Buttersäure bemerken, so war auch am Destillate weder dieser Geruch noch eine nennenswerte Acidität festzustellen; wenige Cubikcentimenter Barytwasser genügten, um das ganze Destillat alkalisch reagieren zu machen. Es war somit erwiesen, dafs in dem vom ätherischen Öle befreiten Fette der Sabadillsamen eine flüchtige Fettsäure nicht vorhanden ist. Dies wurde auch durch die Ermittelung der Hehner'schen und der Köttstorfer'schen Zahl bestätigt.

1. Die Hehner'sche Zahl eines Fettes ist die Zahl, welche angiebt, wie viel in Wasser unlösliche Fettsäuren 100 Teile Fett liefern können. Sie wurde nach der ursprünglichen Hehner'schen Methode[1] ermittelt.

10 g filtriertes und getrocknetes Fett wurden mit alkoholischer Ätzkalilauge verseift, die Seifenlösung zur Verjagung des Alkohols bis zur Sirupsdicke eingedampft, die restierende Masse wieder in Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt. Die abgeschiedenen Fettsäuren auf genäfstem, vorher bei 100° getrocknetem und gewogenem Filter gesammelt, wurden so lange mit heifsem Wasser gewaschen, bis Lackmus nicht mehr gerötet ward. Bei 100° getrocknet, gaben sie eine Ausbeute von 9,042 g. Die Hehner'sche Zahl wäre demnach für Sabadillfett 90,42.

2. Die Köttstorfer'sche[2] Zahl giebt an, wie viel Milligramm Kalihydrat nötig sind, um 1 g Fett völlig zu verseifen. Sie wurde auf folgende Weise ermittelt:

2 g Fett wurden mit 40 g alkoholischer Kalilauge von bekanntem Gehalte (3 Proz.) verseift, 15 Minuten zum schwachen Sieden erhitzt und die Seifenlösung mit Zehntel-Normalsalzsäure titriert. Es wurden verbraucht 110,2 ccm.

[1] Zeitschr. f. analyt. Chem. 16, p. 144.

[2] Zeitschr. f. analyt. Chem. 18, p. 199.

40,0 der gleichen alkoholischen Kalilauge wurden nun ebenfalls mit Zehntel-Normalsalzsäure titriert und 175,5 ccm verbraucht. Mehrfache Wiederholungen dieses Versuches ergaben die gleichen Resultate. Aus der Differenz von 65,3 ccm berechnet sich die zur Verseifung von 1 g Fett erforderliche Kalihydratmenge auf 0,1829 g, 183 wäre sonach die Köttstorfer'sche Zahl für das vorliegende Fett.

3. Der Gehalt an freien Fettsäuren wurde nach Zulkowsky[1] ermittelt. 10 g Fett mit 80 g Ätherweingeist verdünnt und mit Zehntel-Normalkalilauge titriert, verbrauchten nur 0,5 ccm. Nennenswerte Mengen freier Säure waren demnach nicht vorhanden, denn auf 100 g Fett berechnet, entspricht dies einem Ätzkaliverbrauch von 0,028 g. Da sich im Verlaufe der Untersuchung herausstellte, dafs ich es mit einem Gemisch von Fettsäureglyceriden und Cholesterinfett zu thun hatte, sonach die Hehner'sche Zahl durch die mitausgeschiedenen wasserunlöslichen Alkohole beeinflufst werden mufste, versuchte ich, die letzteren, so gut es ging, quantitativ zu bestimmen. Eine bekannte Menge Seifenlösung wurde bis zur Erschöpfung mit Äther ausgeschüttelt, aus der so von unverseifbaren Anteilen befreiten Lösung die Fettsäuren abgeschieden, nach der Hehner'schen Methode getrocknet und gewogen. Der Äther wurde in einer tarierten Schale verdunstet und der Rückstand bei 100° ebenfalls zum konstanten Gewicht gebracht. Ich erhielt so 13,42 g Fettsäuren und 0,64 g Verdunstungsrückstand (Cholesterin).

Der (Roh-) Cholesteringehalt verhält sich demnach zu den Fettsäuren wie 0,64 : 13,42, und die Hehner'sche Zahl 90,42 reduziert sich nach Abzug der entsprechenden Menge unverseifbarer Alkohole (4,12) auf 86,30. Aus der gefundenen Cholesterinmenge und dem zur Verseifung gebrauchten Ätzkali läfst sich nun der Glyceringehalt berechnen:

1 Molekül Glycerin wird bei der Verseifung durch 3 Moleküle KOH ersetzt, 1 Molekül Cholesterin durch 1 Molekül KOH.

372 Gewichtsteile Cholesterin ($C_{26}H_{44}O$) werden also ersetzt durch 56 Gewichtsteile KOH, 4,12 Cholesterin entsprechen demnach 0,62 KOH.

92 Gewichtsteile Glycerin werden durch 168 Gewichtsteile KOH verdrängt oder 1,0 KOH = 0,5469 Glycerin.

Die Köttstorfer'sche Zahl zeigt, dafs 18,29 g KOH nötig waren,

[1] Ber. d. d. chem. Ges. XVI, 1140 u. 1315.

um 100 g Fett zu verseifen, aufserdem war gefunden worden, dafs 0,028 g KOH die freien Säuren in 100 g Fett neutralisierten.

Für die an Glycerin gebundenen Fettsäuren bleiben demnach übrig 18,29 — (0,028 + 0,62) KOH = 17,642 g. Der Gehalt an Glycerin berechnet sich sonach auf 9,55 Proz., der des Cholesterins war 4,12 Proz., wasserunlösliche Fettsäuren 86,30 Proz.

Das sich ergebende geringe Minus dürfte sich dadurch erklären, dafs die Cholesterinbestimmung keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit hat, der Cholesteringehalt vielmehr um ein Geringes höher zu taxieren ist. Wohl aber dürfte obige Rechnung klar legen, dafs nennenswerte Mengen flüchtiger Fettsäuren in dem Fette nicht vorhanden sind, dafs die von Pelletier und Caventou gefundene flüchtige Säure vielmehr, wenn sie überhaupt vorhanden war, in dem am Schlusse zu besprechenden ätherischen Öle zu suchen sei.

Das von der wässerigen Flüssigkeit getrennte und mit Wasser sorgfältig gewaschene Gemenge der Öl- und Fettsäuren wurde an Blei gebunden und das Pflaster, nachdem es getrocknet, mit Äther ausgezogen. Dabei gingen reichliche Mengen des Bleisalzes einer Ölsäure in Lösung und das oder die Salze der Fettsäurereihe blieben, von überschüssiger Bleiglätte leicht gelb gefärbt, zurück. Während des Stehens hatten sich aus der tiefbraungefärbten Lösung reichliche Mengen weifser Krystalle abgesetzt, in welchen ich einen Alkohol vermuten mufste. Zur Isolierung desselben wurde der nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand unter Wasser mit Salzsäure zersetzt, der entstandene Niederschlag abfiltriert, abermals mit Ätznatron verseift und die wässerige Seifenlösung nun mit Äther ausgeschüttelt, aus welchem der fragliche Alkohol (a) erhalten wurde.

Die mit Äther ausgeschüttelte Ölseife wurde von neuem mit Salzsäure zersetzt, wobei sich eine rotbraune, ölige, auf der wässerigen Schicht schwimmende Flüssigkeit vom Geruche und äufseren Habitus der Ölsäure (b) abschied.

Das in Äther unlöslich gebliebene Bleisalz lieferte, mit Schwefelsäure unter Wasser unter Erwärmung zersetzt, nach dem Erkalten einen leicht braun gefärbten Kuchen: die Fettsäuren (c). Das wässerige Filtrat der zuerst erhaltenen, mit Weinsäure zerlegten Seife wurde mit Kali sorgfältig neutralisiert und abgedampft, der salzige Rückstand wiederholt mit Alkohol ausgekocht, die vereinigten Flüssigkeiten verdunstet, der verbleibende Rückstand abermals mit absolutem Alkohol ausgezogen und diese Lösung wiederum abgedampft. Es verblieb eine

rotbraune Flüssigkeit von unangenehmem Geruch und salzig-süfsem Geschmack, in der ich einen wasserlöslichen Alkohol (d) vermuten mufste.

a) Der ätherlösliche Alkohol.

Die bei den Vorversuchen durch Ausschütteln der wässerigen Ölsäureseifenlösung erhaltenen Alkohole wurden bei der Verarbeitung gröfserer Mengen direkt nach der ersten Verseifung des Fettes mit Äther ausgeschüttelt. Sie stellten nach dem Abdestillieren des Äthers eine orangefarbige, gallertartige Masse dar, von angenehmem, an Honig erinnerndem Geruch und zeigten Neigung zum Krystallisieren. Nach der Auflösung in heifsem Alkohol fielen beim Erkalten reichliche Mengen seidenglänzender Krystalle aus, die mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert, sich schliefslich als zarte, sechsseitige Tafeln erwiesen. Schon aus der Krystallform und dem ganzen äufseren Habitus der Substanz liefs sich vermuten, dafs ich es mit Cholesterin zu thun hatte. Die Untersuchung bestätigte diese Annahme vollkommen.

Zunächst wurden die Schulze'schen Cholesterinreaktionen[1] ausgeführt.

1. Einige Krystalle mit starker Salpetersäure auf einem Tiegeldeckel vorsichtig abgedampft, ergaben einen gelben Fleck, der beim Übergiefsen mit Ammoniak orangerot wurde.

2. Eine andere Probe mit einem Gemisch von drei Volumen konzentrierter Salzsäure und einem Volumen Eisenchloridlösung zusammengerieben, wurden auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Die ungelöst gebliebenen Partikelchen nahmen eine violettrote, später bläuliche Färbung an.

3. Mit wenig konzentrierter Schwefelsäure zerrieben, löste sich die Substanz auf Zusatz von Chloroform mit blutroter Farbe auf, welche nach Zusatz von konzentrierter Salpetersäure erst violett, dann blau wurde und endlich verschwand.

4. Die Lösung in Essigsäureanhydrid und Chloroform färbte sich auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure erst rosa, dann violett, dann schmutzig blau, zuletzt tiefsmaragdgrün. (Cholesterinreaktion von Liebermann.)

Den Schmelzpunkt dieses Cholesterins oder Phytosterins konnte ich auf 148° feststellen.

[1] Journ. f. prakt. Chem. 115, 164.

Die Verbrennung ergab:

I. 0,1858 g lieferten 0,5713 CO_2 und 0,2005 H_2O,
II. 0,3282 g „ 1,004 CO_2 „ 0,3474 H_2O.

Berechnet für $C_{26}H_{44}O$:		Gefunden: I.	II.
C	83,87	83,85	83,42 Proz.
H	11,82	11,98	11,79 „

Die orangefarbene Mutterlauge, aus der sich keine Krystalle mehr abschieden, gab beim Eintrocknen eine harzige, zähe Masse von angenehmem Honiggeruch, aus welcher auf keine Weise mehr krystallinische Körper zu erhalten waren.

Auffällig ist die überaus grofse Menge (4,12 Proz.) Cholesterin, welche im Sabadillfett sich findet; es wäre dieses bei seiner derzeitigen relativen Wertlosigkeit daher wohl ein geeignetes Ausgangsmaterial zur Cholesterindarstellung.

b) Die Ölsäure.

Das ätherlösliche Bleisalz der fraglichen Ölsäure wurde zunächst unter Wasser mit Schwefelsäure zersetzt; die Ölsäure schied sich hierbei als braunrotes Öl an der Oberfläche ab und konnte im Scheidetrichter nach mehrmaligem Waschen mit destilliertem Wasser isoliert werden. Mit salpetriger Säure erstarrte sie zu Elaïdinsäure, die sich aus Alkohol umkrystallisieren liefs. Zur Bestimmung der Säure wurde durch Umsetzen des Natronsalzes mit Chlorbaryum das Barytsalz dargestellt. Das rohe Barytsalz bildete eine pflasterartige, hellbraune, nach dem Trocknen krümelige Masse, die sich aber aus siedendem Alkohol relativ gut umkrytallisieren liefs. Schon nach viermaligem Umkrystallisieren hatte ich ein schneeweifses, amorphes Pulver erhalten. Bei 100° getrocknet, nahm es beständig an Gewicht zu; ich mufste mich daher darauf beschränken, es im Exsiccator zu konstantem Gewicht zu bringen.

I. 0,4046 g lieferten 0,1349 $BaSO_4$ = 0,0793 Ba,
II. 0,3166 g „ 0,1058 $BaSO_4$ = 0,0622 Ba.

Berechnet für $Ba(C_{18}H_{33}O_2)_2$:		Gefunden: I.	II.
Ba	19,59	19,60	19,64 Proz.

Es dürfte hiernach angenommen werden, dafs in dem untersuchten Präparate gewöhnliche Ölsäure ($C_{18}H_{34}O_2$) vorlag.

c) Die Fettsäuren.

Die von dem ätherlöslichen, ölsauren Blei getrennten fettsauren Bleisalze stellten ein von überschüssigem Bleioxyd leicht gelb gefärbtes Pulver dar. Dasselbe wurde mit stark verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die freigewordenen Fettsäuren mit Äther aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb ein hellbraun gefärbter Kuchen zurück, der an der Oberfläche krystallinische Struktur zeigte.

Zur Trennung derselben wurde das Verfahren von W. Heintz[1], die fraktionierte Fällung, gewählt, welches darauf beruht, dafs die höheren Fettsäuren aus alkoholischer Lösung auf portionenweisen Zusatz von alkoholischer Magnesiumacetatlösung zuerst ausfallen.

Der Kuchen der rohen Säure wurde in Alkohol gelöst und die Fällung für das erste in vier Fraktionen ausgeführt. Die einzelnen Fraktionen wurden mit Salzsäure zerlegt und mit Äther abgetrennt. Es zeigte sich, dafs ich es offenbar nur mit einer Säure zu thun hatte, denn die Fraktionen hatten sehr nahe bei einander liegende Schmelzpunkte.

I. Fraktion schmilzt bei 55°
II. „ „ „ 55°
III. „ „ „ 55°
IV. „ „ „ 53°

Der letzte Rest Säure, der wegen zu grofser Verdünnung der Lösung durch Zusatz von Magnesiumacetat nicht mehr fällbar war, wurde durch Eindampfen erhalten und zeigte nach dem Isolieren 50° Schmelzpunkt. Dieser Teil, mit der vierten Fraktion vereinigt, wurde nochmals fraktioniert gefällt und zeigte nun die Schmelzpunkte:

I. 56°
II. 56°
III. 56°

Jede einzelne Fraktion wurde nunmehr umkrystallisiert, bis die Mutterlaugen farblos geworden; sie zeigten endlich den gemeinschaftlichen Schmelzpunkt 62°.

Hierdurch war es schon zu einer hohen Wahrscheinlichkeit gediehen, dafs Palmitinsäure vorlag, da aber Pelletier und Caventou die Fett- bezw. Ölsäure schlechtweg als Oleïn und Stearin bezeichnen, glaubte ich, die Säure noch näher bestimmen zu müssen.

---

[1] W. Heintz, Annalen d. Chem. u. Pharm. 80, 299; 92, 291; 84, 299; 88, 298.

Ich stellte zunächst das Barytsalz und das Silbersalz derselben dar. Eine aus alkoholischem Ätznatron und überschüssiger Fettsäure hergestellte Seife wurde nach reichlichem Wasserzusatz teils durch Chlorbaryum, teils durch Silbernitrat umgesetzt, die gut mit Wasser gewaschenen Niederschläge lufttrocken gemacht und zur Entfernung der überschüssigen Fettsäure so lange mit Äther gewaschen, bis ein Tropfen Filtrat auf einem Uhrglas keinen Rückstand mehr hinterliefs. Beide Salze waren rein weifse Pulver und wurden zunächst auf etwaigen Krystallwassergehalt geprüft. Nachdem sie im Exsiccator zu konstantem Gewichte getrocknet, wurden kleine gewogene Mengen auf 100°, 120° bis 150° erhitzt, ohne dafs sich eine Gewichtsabnahme dabei herausgestellt hätte, wohl aber hatten sie ihre Farben verändert, das Barytsalz hatte einen gelblichen Schein bekommen, das Silbersalz eine leichte Bräunung erfahren. Zu den Tiegelbestimmungen wurde deshalb nur das im Exsiccator getrocknete weifse Salz verwandt.

Barytbestimmung:

I. 0,545 g lieferten 0,1955 $BaSO_4$ = 0,1149 Ba,
II. 0,3817 g „ 0,1357 $BaSO_4$ = 0,0797 Ba,
III. 0,4735 g „ 0,1690 $BaSO_4$ = 0,0994 Ba.

Berechnet für $Ba(C_{16}H_{31}O_2)_2$:		Gefunden: I.	II.	III.	Im Mittel:
Ba	21,17	21,09	20,88	20,97	20,91 Proz.

Silberbestimmung:

I. 0,3715 g lieferten 0,1085 Ag,
II. 0,4625 g „ 0,1355 Ag,
III. 1,060 g „ 0,3111 Ag.

Berechnet für $AgC_{16}H_{31}O_2$:		Gefunden: I.	II.	III.	Im Mittel:
Ag	29,75	29,21	29,29	29,35	29,28 Proz.

Elementaranalyse:

I. 0,3004 g lieferten 0,3423 H_2O und 0,8230 CO_2,
II. 0,3602 g „ 0,4055 H_2O „ 0,9885 CO_2.

Berechnet für $C_{16}H_{32}O_2$:		Gefunden: I.	II.	Im Mittel
C	75,00	74,72	74,83	74,78 Proz.
H	12,50	12,95	12,51	12,73 „

Die vorstehenden analytischen Daten bestätigen demnach die Annahme, dafs in der gewonnenen Fettsäure Palmitinsäure vorlag.

d) Der wasserlösliche Alkohol.

Die aus der neutralisierten wässerigen Flüssigkeit, welche nach Abscheidung der Fett- bezw. Ölsäure aus der Seifenlösung resultierte, durch Abdampfen und wiederholtes Auskochen des Rückstandes mit Alkohol erhaltene braune, dickflüssige Masse mufste ich als Glycerin ansehen, da andere wasserlösliche Alkohole in Fetten kaum wahrscheinlich sind. Diese Vermutung konnte ich durch folgende Versuche bestätigen:

Ein Tropfen der fraglichen Flüssigkeit an einer Boraxperle in der Flamme eines Bunsenbrenners erhitzt, färbte die Flamme grün durch freiwerdende Borsäure.

Mit saurem schwefelsaurem Kali erhitzt, entwickelte sie den charakteristischen Geruch nach Akroleïn.

Rein dargestellt wurde das Glycerin durch Eindampfen mit Kalkhydrat zur Trockne und Ausziehen des pulverförmigen Rückstandes mit absolutem Alkohol. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Manipulation gelang es mir, allerdings mit aufserordentlichem Materialverlust, eine leicht gelb gefärbte, beinahe gallertartige Masse zu erhalten, welche, auf dem Platinblech verbrannt, keinen Rückstand mehr hinterliefs. Nach dem Entfärben mit Tierkohle in alkoholischer Lösung wurde sie wiederum eingetrocknet und stellte nun ein dickflüssiges, weifses Liquidum dar, das aus der Luft begierig Wasser anzog und sich durch seinen Geschmack als Glycerin kennzeichnete.

Von einer Elementaranalyse wurde Abstand genommen, da die Akroleïnreaktion keinen Zweifel über den chemischen Charakter dieses Alkohols übrig liefs.

Um schliefslich noch das quantitative Verhältnis der Ölsäure zu der Fettsäure zu ermitteln, wurden 10 g filtriertes und getrocknetes Öl an Bleioxyd gebunden und das ätherlösliche Bleioleat dem Gewichte nach bestimmt. Der bei 100° getrocknete Rückstand der ätherischen Lösung betrug 7,23 g. Hiervon sind 0,412 g für das mit in Lösung gegangene Cholesterin abzurechnen, das ölsaure Blei wog demnach 6,818 g, beiläufig 5,0 Ölsäure entsprechend. Die quantitative Zusammensetzung des Sabadillfettes entspricht daher annähernd den folgenden Werten:

Ölsäure	50,00 Proz.
Palmitinsäure . .	36,30 „
Cholesterin . . .	4,12 „
Glycerin	9,55 „

Das ätherische Öl.

Zur Untersuchung des ätherischen Öles reichten die 70 g, die aus einer Quantität von 2,2 kg Fett durch die Firma Schimmel & Co. hergestellt worden waren, natürlich nicht aus. Das Haus Gehe & Co. hatte deshalb die Güte, seine Gesamtvorräte an Sabadillfett der Destillation zu unterwerfen, und kam ich so in den Besitz von 620 g ätherischen Öles von ganz dem gleichen Aussehen, wie das von Schimmel & Co. dargestellte. Um dem Verdacht zu begegnen, dafs ich es hier gar nicht mit einem ätherischen Öle, sondern etwa mit einem Polymerisationsprodukte des als Extraktionsmittel benutzten Petroleumäthers zu thun hätte, destillierte die Firma Gehe & Co. eine kleine Quantität Öl direkt aus Samen und stellte dieses zur Verfügung (8 g). Da diese geringe Ausbeute mich zu der Überzeugung brachte, dafs die direkte Destillation aus dem Samen in diesem Falle nicht rationell sei, wurden, um kontrollieren zu können, ob nicht etwa durch die Fabrikation der eine oder andere Bestandteil in das Öl hineingekommen, in der Fabrik von Gehe & Co. ca. 50 kg Sabadillsamen mit unter 70° siedendem Petroleumäther entfettet, das Extraktionsmittel im Vakuum abdestilliert und von dem Rückstande die flüchtigen Anteile mit Wasserdampf bei drei Atmosphären Druck abdestilliert. Die Ausbeute betrug 7,2 kg Fett und 70 g ätherischen Öles.

Die einzelnen Öle verschiedenen Ursprungs verhielten sich folgendermafsen:

No. 1. Ätherisches Öl aus Fett destilliert von Schimmel & Co. Spez. Gewicht 0,917. Reaktion neutral.

No. 2. Ätherisches Öl aus Samen destilliert von Gehe & Co. Spez. Gewicht 0,902. Reaktion neutral.

No. 3. Ätherisches Öl aus Fett destilliert von Gehe & Co. zeigt ebenfalls neutrale Reaktion. Spez. Gewicht 0,928;

No. 4. Ätherisches Öl aus Fett (durch bis 70° siedenden Petroleumäther erhalten) von Gehe & Co. destilliert. Spez. Gewicht 0,908.

Zunächst wurde das Öl No. 1 untersucht. Mit Chlorcalcium vorher getrocknet, wurden 15 g der fraktionierten Destillation unterworfen.

1. Fraktion: bis 180° wenige Tropfen von neutraler Reaktion, thymianartig riechend;
2. Fraktion: bis 190° ebenfalls wenige Tropfen von neutraler Reaktion, von Geruch ähnlich dem Römisch-Kamillenöl;
3. Fraktion: bis 220°. Hauptmenge, 6 g, unangenehm riechend, schwach sauer reagierend;

4. Fraktion: bis 250°, 4 g, sauer reagierend, von ekelhaftem, an verbrannten Kautschuk erinnerndem Geruch.

Der Rest betrug ca. 5 g. Von einer weiteren Destillation mufste aber abgesehen werden, da das Auftreten brenzliger Gerüche anzeigte, dafs weitere Anteile ohne Zersetzung nicht mehr destillierbar waren, bezw. dafs Zersetzung schon eingetreten war.

Die einzelnen Fraktionen wurden nun mit alkoholischer Kalilauge erwärmt.

1. Fraktion nahm einen an Limonen erinnernden Geruch an und zeigte sich beim Eingiefsen in Wasser nicht verseift;
2. Fraktion nahm ebenfalls limonenartigen Geruch an und war nicht verseift;
3. und 4. Fraktion nahmen einen ausgesprochenen Terpentingeruch an und waren teilweise verseift.

Der Rest im Fraktionskölbchen lieferte eine wasserlösliche, teerartig riechende Seife.

Aus diesen Resultaten ging hervor, dafs ich es mit einem Gemisch von verseifbaren mit unverseifbaren Körpern zu thun hatte; es bestand daher meine nächste Aufgabe nunmehr darin, dies Gemisch zu trennen. Ich wählte die Verseifung mit alkoholischer Kalilauge. Der Rest des Öles No. 1 (etwa 50 g) wurde mit 20 g Kaliumhydroxyd und 200 g 80proz. Alkohol 48 Stunden mit Rückflufskühler im Wasserbade erwärmt. Die alkoholische Seifenlösung war klar und wurde durch Abdestillieren vom gröfsten Teile des Alkohols befreit, hierauf mit viel Wasser verdünnt und die sich ausscheidenden nicht verseifbaren Anteile in der Hauptsache im Scheidetrichter getrennt und der Rest mit Äther ausgeschüttelt. Nach Verdunsten des Äthers bei gelinder Wärme resultierten die unverseifbaren, aromatisch riechenden Anteile (ca. 40 Proz. vom Ganzen) als rote Flüssigkeit vom äufseren Charakter eines Terpens. Die wässerige Seifenlösung zeigte nach dem Verjagen des Äthers keinen deutlichen Geruch mehr.

Die 20 g betragenden unverseifbaren Anteile, die ich als Kohlenwasserstoffe ansehen mufste, wurden von neuem der fraktionierten Destillation unterworfen, und zwar mit folgendem Erfolge:

1. Fraktion: bis 190° wenige Tropfen von angenehm aromatischem, aber undefinierbarem Geruche;
2. Fraktion: bis 210° einige Gramm einer wie Terpentinöl riechenden Flüssigkeit;

3. Fraktion: 210 bis 240°. Der Hauptanteil ging als leicht grün gefärbte Flüssigkeit über;
4. Der Rest roch teerartig und betrug ca. 2 g.

Eine Probe der von den unverseifbaren Anteilen befreiten Seifenlösung gab mit essigsaurem Blei einen pflasterartigen zusammenballenden, Niederschlag. Hieraus mufste ich schliefsen, dafs der Ester einer höheren Fettsäure vorlag. Die Isolierung derselben gelang einfach durch Zersetzung der Seifenlösung mit Schwefelsäure. Die von der abgeschiedenen Säure abfiltrierte saure Flüssigkeit, der Destillation unterworfen, gab ein stark saures Destillat von deutlichem Geruche nach Isobuttersäure. Mit Barythydrat neutralisiert, lieferte dies Destillat eine kleine Menge Barytsalz der flüchtigen Säuren (A), das zur näheren Untersuchung bei Seite gestellt wurde.

Die auf dem Filter gesammelten, in Wasser unlöslichen Fettsäuren wurden wiederum mit Kalilauge verseift, die Seifenlösung mit Bleiacetat gefällt und der Niederschlag getrocknet. Zu meiner Verwunderung mufste ich bemerken, dafs auch von dieser Bleiseife ein Teil mit rotbrauner Farbe in Äther löslich war, während ein anderer, allerdings gröfserer Teil, als rein weifses Pulver zurückblieb. Beide Teile wurden mit Schwefelsäure zersetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Das ätherlösliche Bleisalz gab wenige Tropfen einer zähflüssigen Masse, roher Ölsäure nicht unähnlich, die sich vor der Hand der geringen Quantität wegen der eingehenderen Untersuchung entzog. Das ätherunlösliche Bleisalz lieferte auf dieselbe Weise eine Fettsäure, die bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels in langen spiefsigen Nadeln vom Schmelzpunkte 51° krystallisiert. — Das Öl No. 2, welches direkt aus Samen destilliert war, wurde in ganz analoger Weise behandelt und lieferte, ebenso wie Öl No. 3, mit dem soeben beschriebenen übereinstimmende Resultate.

Das Öl No. 3 hatte aus naheliegenden Gründen ganz den äufseren Habitus des Öles No. 1.

Zunächst wurde nun die fraktionierte Destillation nochmals in etwas gröfserem Mafsstabe vorgenommen, um die einzelnen Fraktionen auf ihr Verhalten gegen verschiedene Reagentien genauer untersuchen zu können.

Dabei ergab sich folgendes:

1. Alle Fraktionen lösen Jod ohne bemerkenswerte Reaktion.
2. Alle Fraktionen lösen Pikrinsäure und geben damit auch beim Erwärmen keine Reaktion.

3. Alle Fraktionen geben mit konzentrierter Schwefelsäure rotbraune Färbung.
4. Rauchende Salpetersäure wirkt auf alle Fraktionen lebhaft ein und bewirkt erst rote, dann orange Färbung.
5. Schwefelsäure, Chloroform und Essigsäureanhydrid geben lebhafte Farbenreaktionen und zwar:
   1. Fraktion: orange.
   2. „ erst violett, dann rotbraun.
   3. „ erst grün, dann violett.
   4. „ erst grün, dann violett, dann schmutzig kirschrot.
6. Chromsäure wird von allen Fraktionen gelöst unter Entwicklung von saurem Geruch, offenbar vom Vorhandensein von Aldehyden der Fettsäurereihen herrührend, denn
7. alle Fraktionen reduzieren ammoniakalische Silberlösung bei Gegenwart von Natronlauge zu einem blanken Silberspiegel.

Hiermit waren die Vorversuche abgeschlossen. Sie hatten ergeben, dafs das ätherische Öl aus unverseifbaren, aromatischen Anteilen, den Estern zweier Säuren und Aldehyden, bestand, und über den einzuschlagenden Gang der Untersuchung konnte kein Zweifel mehr sein.

Nunmehr wurde die Hauptmenge des Öles No. 3, ca. 500 g, zur Untersuchung herangezogen. Die Aldehyde (B) wurden mit Kaliumbisulfit nach Bertagnini[1] abgeschieden. Das durch Abfiltrieren und Nachwaschen mit Äther wiedergewonnene aldehydfreie Öl wurde mit alkoholischer Kalilauge durch zweitägiges Kochen mit Rückflufskühler im Wasserbad verseift, der Alkohol bei thunlichst niedriger Temperatur abdestilliert, die unverseifbaren Anteile (C) mit Äther ausgeschüttelt, die zurückbleibende Seifenlösung mit Schwefelsäure zersetzt und der Destillation unterworfen. Es ergab sich hierbei, dafs nach Abscheidung der Aldehyde eine nennenswerte Acidität im erkalteten Destillat nicht nachweisbar war, dafs demnach die vorhin gefundenen Säuren (A) erst durch die Verseifung mit alkoholischer Kalilauge aus den Aldehyden entstanden waren, wohl aber liefs eine Trübung, die beim Erkalten sich abschied und als Flocken obenauf schwamm, darauf schliefsen, dafs mit den heifsen Wasserdämpfen Spuren einer in Wasser unlöslichen oder schwerlöslichen Säure übergegangen seien. Die abgeschiedenen Fettsäuren wurden, nach sorgfältigem Waschen mit Wasser, diesmal

[1] Liebig's Annalen 85, 179.

durch Kochen mit Bleioxyd und wenig Wasser, an Blei gebunden und die so entstandene Seife nach sorgfältigem Trocknen mit Äther aufgenommen. Der in Äther lösliche Anteil stellte nach dem Abdestillieren des Äthers eine leicht schmelzbare, braune Masse dar, ganz von dem Aussehen des Bleioleats. Als ich aber das Salz durch Schwefelsäure unter viel Wasser zersetzte, schieden sich aus dem heifsen Wasser lange, weifse Nadeln einer in Wasser schwer löslichen Säure ab (D); auch die obenauf schwimmende zähe Masse zeigte Neigung zum Krystallisieren. Das in Äther unlösliche Bleisalz gab beim Zersetzen mit Schwefelsäure unter Wasser einen Fettsäurekuchen, der aus Alkohol umkrystallisiert, wiederum, wie bei den Ölen No. 1 und 2, Krystalle vom Schmelzpunkte 51° (E) lieferte.

Das Öl No. 4 benutzte ich zum Nachweis der Alkohole (F).

A.

Das Barytsalz der flüchtigen Säure aus dem aldehydhaltigen Öl No. 1 krystallisierte in farblosen Prismen, war leicht löslich in Wasser, entwickelte auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure einen intensiven Geruch nach Isobuttersäure und gab reichlichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Der geringen verfügbaren Menge wegen mufste ich mich darauf beschränken, einige Baryumbestimmungen im Tiegel vorzunehmen.

I. 0,6208 g gaben 0,5380 $BaSO_4$ = 0,3163 Ba = 50,95 Proz. Ba
II. 0,5379 g „ 0,4654 $BaSO_4$ = 0,2736 Ba = 50,87 „ Ba
III. 0,4565 g „ 0,3975 $BaSO_4$ = 0,2337 Ba = 51,17 „ Ba
Gefunden im Mittel: 50,99 Proz. Ba.

Diese Ergebnisse lassen keinen Schlufs auf den Charakter der vorliegenden Säure zu. Essigsäure verlangt 53,72 Proz. Ba, Propionsäure 48,41 Proz. Ba. Mangel an weiterem Material verhinderte mich, in dieser Richtung qualitative Reaktionen anzustellen.

B.

Die Aldehyde entfernte ich in der von Bertagnini[1] angegebenen Weise, indem ich das Öl mit einer wässerigen Lösung von Kaliumbisulfit von 28° Baumé längere Zeit schüttelte und das Gemisch in der Kälte sich selbst überliefs. Eine reichliche Abscheidung eines Doppelsalzes hatte stattgefunden; das unverändert gebliebene Öl konnte durch Abfiltrieren und Nachwaschen mit Äther wiedergewonnen

[1] Liebig's Annalen 85, 179.

werden, während eine krystallinische Masse auf dem Filter zurückblieb. Das wiedergewonnene Öl gab jetzt mit ammoniakalischer Silberlösung keinen Silberspiegel mehr, die Abtrennung der Aldehyde war also eine vollständige gewesen. Ein Teil dieses Additionsproduktes wurde aus heifsem 60proz. Alkohol mehrfach umkrystallisiert. Es bildete seidenglänzende Schuppen, die in heifsem und kaltem Wasser überaus leicht löslich waren und hinterliefs aus wässeriger Lösung bei langsamem Verdunsten zarte, ährenförmig geordnete Nadeln.

Bei der Verbrennung der getrockneten Substanz im Bajonettrohr mit chromsaurem Blei gaben:

I. 0,6345 g Substanz = 0,0175 H_2O und 0,0244 CO_2 = 3,07 Proz. H und 10,49 Proz. C.

II. 0,5275 g Substanz = 0,0145 H_2O und 0,0208 CO_2 = 3,06 Proz. H und 10,65 Proz. C.

Der Schwefelgehalt des Salzes wurde nach Oxydation desselben mit rauchender Salpetersäure gewichtsanalytisch bestimmt.

I. 0,4310 g Substanz gaben 0,6788 $BaSO_4$ = 0,0932 S = 21,60 Proz. S.

II. 0,3603 g „ „ 0,5523 $BaSO_4$ = 0,0764 S = 21,08 „ S.

Diese beiden letzten Werte lassen sich auf $HKSO_3$ berechnen und geben im Mittel 79,13 Proz. zweifach schwefligsaures Kali, somit zwischen Formaldehyd und Acetaldehyd schwankend, welche verlangen:

CH_3CHO	14,63 Proz. C	HCHO	8,05 Proz. C
	3,05 „ H		1,36 „ H
	19,50 „ S		21,40 „ S
oder	73,02 „ $HKSO_3$	oder	80,05 „ $HKSO_3$

Da ich auf diesem Wege zu keinem präzisen Resultate gelangte, beschlofs ich, den Aldehyd aus einer anderen Portion des Doppelsalzes durch Zerlegen mit Na_2CO_3 und Destillation wieder zu isolieren. Hierbei wurde eine aromatisch riechende Flüssigkeit erhalten, aus der sich indessen der gesuchte Körper nicht isolieren liefs. Es blieb mir daher nichts anderes übrig als den Aldehyd zu oxydieren und zu versuchen die entstehende Säure zu bestimmen. Das Destillat wurde zu diesem Behufe mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und so lange Kaliumpermanganat zugesetzt, als letzteres entfärbt wurde. Hierauf wurde das Oxydationsgemisch mit Schwefelsäure angesäuert, die flüchtige Säure mit Wasserdämpfen abdestilliert und das Destillat mit Barytwasser sorgfältig neutralisiert. Das Barytsalz zeigte unter dem Mikroskop zwei verschiedene Krystallformen: vorwiegend lange Prismen, durchsetzt mit dicken, sechsseitigen Tafeln.

Die Tiegelanalyse dieses Salzes gab nachstehende Resultate:

I. 0,3452 g Substanz = 0,3160 $BaSO_4$ = 0,1857 Ba = 53,76 Proz. Ba
II. 0,2527 g „ = 0,2306 „ = 0,1355 „ = 53,62 „ „
III. 0,5240 g „ = 0,4767 „ = 0,2802 „ = 53,47 „ „

Gefunden im Mittel: 53,62 Proz. Ba.

Diese Ergebnisse machten es zunächst wahrscheinlich, dafs essigsaurer Baryt, welcher 53,72 Proz. Ba enthält, vorlag, indessen sprach das sonstige Verhalten des Baryumsalzes vielmehr zu Gunsten der Annahme, dafs dasselbe ein Gemisch von wahrscheinlich drei Baryumverbindungen war. Der auf Zusatz von Schwefelsäure auftretende Geruch verriet unverkennbar die Anwesenheit von Isobuttersäure; Schwärzung von Silbernitratlösung und Abscheidung von metallischem Quecksilber aus Merkuronitrat zeigte Ameisensäure an; durch die bekannte Ferrichloridreaktion konnte endlich auch noch Essigsäure rekognosciert werden.

Ich glaube daher zu der Annahme berechtigt zu sein, dafs hier ein Gemisch der Aldehyde der niederen Fettsäuren vom Formaldehyd bis zum Butylaldehyd vorlag, umsomehr als nach den Erfahrungen der chemischen Grofsindustrie die niederen Fettsäuren sowohl als deren Aldehyde häufige Begleiter der ätherischen Öle sind und in den Destillationswässern derselben öfter nachweisbar sind.

C.

In den aus der wässerigen Seifenlösung durch Äther ausgeschüttelten unverseifbaren Anteilen glaubte ich ein Terpen und eventuell die aromatischen Alkohole der Ester, deren Verseifung die reichlichen Säuremengen geliefert hatten, suchen zu müssen, jedoch schon der negative Erfolg, den ich bei dem Versuche, metallisches Natrium darauf einwirken zu lassen, zu verzeichnen hatte, belehrte mich, dafs Alkohole der aromatischen Reihe nicht vorhanden waren. Nachdem der Äther völlig verjagt und der Rückstand mit Chlorcalcium entwässert war, wurde daher zur fraktionierten Destillation geschritten.

Bis 190° und bis 220° gingen je nur wenige Tropfen, zwischen 220 bis 250° der Hauptanteil über, und zwar als fast farblose, leicht grünliche Flüssigkeit von 0,907 spez. Gewicht und terpentinartigem Geruch. Zwischen 250 bis 300° destillierte noch ein geringes Quantum stärker grün gefärbtes Öl von unangenehmem, teerartigem Geruche; ein kleiner Teil blieb als brenzlicher Rückstand im Kolben.

Für eine eingehende Untersuchung konnte nur der zwischen 220 bis 250° siedende Hauptanteil in Betracht kommen, von dem mir etwa 100 g zur Verfügung standen. Leider aber versagten alle Versuche, den Körper durch chemische Agentien mit Sicherheit zu charakterisieren.

1. Brom wirkt nur wenig auf ätherweingeistige Lösung dieser Fraktion ein; nach dem Verdunsten des Lösungsmittels blieb eine übelriechende, schmierige Masse zurück, die durch nichts zum Krystallisieren zu bringen war.

2. Konzentrierte Schwefelsäure bewirkte nur Braunfärbung, dagegen kein Erstarren oder Kamphenbildung.

3. Mit verdünnter Salpetersäure und Alkohol bildete sich, selbst nach tagelangem Stehen, kein Terpinhydrat.

4. Einleiten von Chlorwasserstoff war ohne irgendwelche Einwirkung. Pinen und Kamphen, die sich mit einem Molekül Halogenwasserstoff verbinden, waren sonach nicht vorhanden, was übrigens schon wegen des hohen Siedepunktes unwahrscheinlich war. Ebenso war damit das Vorhandensein von Dipenten, Sylvestren und Terpinolen, die 2 Moleküle Halogenwasserstoff addieren, ausgeschlossen.

5. Die Probe auf Phellandren nach O. Wallach verlief auch erfolglos. 2 g Öl wurden zu diesem Behuf mit 2 g salpetrigsaurem Kali und 6 g Petroleumäther in einem Reagenzglas zusammengeschüttelt, verdünnte Schwefelsäure zugesetzt und einen Augenblick über dem Wasserbade erwärmt. Die freiwerdende salpetrige Säure erzeugte wohl eine prachtvolle Grünfärbung des Ganzen, aber weder sogleich, noch nach längerem Stehen zeigte sich irgendwelche Krystallisation.

6. Mit Essigsäureanhydrid, Chloroform und konzentrierter Schwefelsäure treten folgende Farbenerscheinungen auf: gelb — rot — violett — orange — zuletzt mifsfarbig.

7. Rauchende Salpetersäure wirkte unter starker Reaktion auf das Öl ein und hinterliefs nach dem Erkalten ein braunes Harz, das sich durch Kneten mit Wasser von der überschüssigen Säure reinigen liefs. Dieser harzartige Körper war mit wässeriger Kalilauge verseifbar, durch Säure wieder als dunkelbraune Masse abzuscheiden und hatte einen starken, moschusartigen Geruch. Durch irgendein Lösungsmittel ihn umzukrystallisieren bezw. ihn durch Kohle zu entfärben, gelang nicht.

8. Die Annahme, dafs etwa das Zersetzungsprodukt der Veratrumsäure, Veratrol, vorläge, war ausgeschlossen, da dieses bei $+15^0$ noch fest ist und ein bedeutend höheres spez. Gewicht hat (1,086).

9. Hochsiedende Anteile des als Extraktionsmittel benutzten Petroleumäthers waren deshalb nicht zu vermuten, weil die zwischen 200 bis 300^0 siedenden Kohlenwasserstoffe des Petroleums ein spez. Gewicht von 0,79 bis 0,81 haben.

10. Polarisation ergab Linksdrehung: $[\alpha]j = -9{,}10$.

Somit kann ich nur konstatieren, dafs der unverseifbare Anteil des ätherischen Sabadillöles zu den eigentlichen Terpenen nicht gehört, sein Geruch, sein hoher Siedepunkt und sein physikalischer Charakter aber stützen die Vermutung, dafs er zu den hochsiedenden Polyterpenen gehört, über deren Konstitution noch wenig bekannt ist.

D.

Die in Wasser lösliche krystallinische Säure erhielt ich durch Umkrystallisieren der braunen Masse aus viel siedendem Wasser und Entfärben mit Tierkohle als makroskopische, lange Nadeln. Sie ist aufserordentlich schwer in kaltem und in ca. 120 Teilen heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Äther löslich, verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen in nachweisbarer Menge, sublimiert bei 85^0 in kurzen, dicken Nadeln und schmilzt zwischen 179 bis 180^0. Aus Äther krystallisiert sie in mikroskopischen, wetzsteinförmigen Krystallen. Die wässerige Lösung, mit Ammoniak neutralisiert, hinterläfst beim Verdunsten das Ammonsalz in strahlig-ährenförmig geordneten Nadeln, die sehr leicht in Wasser löslich sind. Aus der Lösung dieses Ammonsalzes fällt auf Zusatz von Chlorbaryum das Barytsalz als scheinbar amorpher Niederschlag, der aber unter dem Mikroskop verfilzte Nadelbüschel erkennen läfst; in vielem Wasser, namentlich beim Erwärmen löst es sich wieder auf.

Das Bleisalz fällt auf Zusatz von Bleiacetat zur Ammonsalzlösung als weifser, ebenfalls in feinen Nädelchen krystallisierter Niederschlag aus, der sich auf Zusatz von mehr Wasser oder beim Erwärmen wieder auflöst. In Alkohol löst er sich auch auf. Hinsichtlich der anderweiten Löslichkeit dieses Salzes machte ich die Erfahrung, dafs das unreine Bleisalz, das ich durch Ausziehen der getrockneten Bleiseife in Äther erhielt, in Wasser schwer oder gar nicht löslich war, während die chemisch reine Verbindung an Wasser nicht unbeträchtliche Mengen

abgiebt, in Äther aber nicht mehr so leicht löslich ist. Äther hinterläfst das reine Salz in kurzen, dicken Nadeln, die wässerige Lösung desselben zersetzt sich sehr leicht durch die Kohlensäure der Atmosphäre. Auf Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des Ammonsalzes bildete sich vorerst in der Kälte nur ein durchsichtiger, fast gallertartiger Sirup, aber schon das Erwärmen in der Hand genügte, um das Silbersalz in mit bloſsem Auge erkennbaren Nädelchen auskrystallisieren zu machen. In kaltem Wasser sind sie schwer, in siedendem leichter löslich und aus der langsam verdunstenden Lösung in schönen, langen, sich leicht schwärzenden Nadeln zu erhalten, die für die Analyse am besten durch Waschen mit 60proz. Alkohol gereinigt werden.

Getrocknet, im Tiegel geglüht, gaben

I. 0,2147 Substanz = 0,0801 Ag = 37,31 Proz. Ag,
II. 0,2256 „ = 0,0835 Ag = 37,01 „ Ag.

Das Kupfersalz läfst sich in gleicher Weise durch Fällen der konzentrierten Ammonsalzlösung mit essigsaurem Kupfer als schwerlösliches, hellgrünes Pulver erhalten, das mit verdünntem Alkohol ausgewaschen und aus heifsem Wasser umkrystallisiert, Nadeln von annähernd chemischer Reinheit lieferte. Es scheint mit 5 Molekülen Wasser zu krystallisieren, denn:

I. 0,3048 Substanz verlieren bei 100° 0,0463 H_2O = 15,18 Proz. H_2O,
II. 0,1320 „ „ „ „ 0,0197 „ = 14,92 „ „

Das übrigbleibende wasserfreie Salz hinterliefs beim Glühen:

I. 0,2585 = 0,0491 CuO = 18,99 Proz. CuO,
II. 0,1123 = 0,0214 CuO = 19,05 „ „

Die Elementaranalyse der reinen Säure verlief nicht ohne Schwierigkeiten. Mit Kupferoxyd im Platinschiffchen verbrannte sie unvollkommen und setzte Kohle ab. Dieselbe Wahrnehmung hat, wie sich später herausstellte, Schroetter[1] auch gemacht. Der Verbrennung im Bajonnettrohr mit chromsaurem Blei bezw. dem Mischen mit heifsem Bleichromat stand wieder die leichte Sublimierbarkeit im Wege. Ich füllte das Bajonnettrohr daher mit erst erwärmtem und dann im Exsiccator erkaltetem Bleichromat, mufste allerdings auf eine zu reichliche Wasserausbeute gefafst sein.

I. 0,2279 Substanz lieferten 0,1168 H_2O und 0,4945 CO_2.
II. 0,2325 „ „ 0,1167 H_2O „ 0,5039 CO_2.

[1] Liebig's Annalen, 29, 191.

Aus den Gesamtresultaten geht wohl mit Sicherheit hervor, dafs hier Veratrumsäure, Dimethylprotokatechusäure ($C_9H_{10}O_4$) vorlag.

Berechnet für $C_9H_{10}O_4$:		Gefunden: I.	II.	Im Mittel:
C 59,35	C	59,18	59,10	59,14 Proz.
H 5,49	H	5,72	5,57	5,65 „

Verlangt für $AgC_9H_9O_4$:		Gefunden: I.	II.
Ag 37,39	Ag	37,31	37,01 Proz.

Verlangt für $Cu(C_9HgO_4)_2$:	Gefunden: I.	II.
CuO 18,50	18,99	19,05 Proz. CuO.

Der Schmelzpunkt 179 bis 180° stimmt vollständig mit dem von Gräbe und Körner[1] festgestellten überein.

Die Veratrumsäurereaktion von E. Merck[2] gab auch bestätigende Resultate: mit Schwefelsäure und Salpetersäure färbten sich die Krystalle gelb. Die ebenfalls dort verzeichnete und in vielen Handbüchern noch zu findende Angabe desselben Autors, Veratrumsäure sei in Äther nicht löslich, ist schon von anderer Seite[3] richtig gestellt worden.

E.

Die offenbar der Fettsäurereihe angehörige wasserunlösliche Säure wurde durch vielfaches Umkrystallisieren aus Alkohol und Entfärben mit Tierkohle gereinigt und stellte nun eine voluminöse, aus langen, feinen, spiefsigen Nadeln bestehende, seidenglänzende, verfilzte Masse dar. Der Schmelzpunkt blieb auf 51° stehen.

Zunächst wurden, ganz analog der Palmitinsäure (s. d.), das Silber- und das Barytsalz dargestellt, weifse Pulver, die, im Exsiccator getrocknet, zu folgenden Tiegelbestimmungen dienten:

Barytbestimmungen:

I. 0,3667 g Substanz = 0,1390 $BaSO_4$ = 0,0817 Ba = 22,27 Proz. Ba
II. 0,2585 g „ = 0,0985 $BaSO_4$ = 0,0579 Ba = 22,39 „ Ba
III. 0,4155 g „ = 0,1575 $BaSO_4$ = 0,0926 Ba = 22,23 „ Ba

Verlangt für $Ba(C_{14}H_{27}O_3)_2$:		Gefunden: I.	II.	III.
Ba = 21,99	Ba	22,27	22,39	22,23 Proz.

[1] Journ. f. d. Fortschr. d. Chem., 1876, 601.
[2] Liebig's Annalen, 29, 188.
[3] Beilstein, II, 1112.

Silberbestimmungen:

I.	0,1788 g	Substanz = 0,0555 Ag =	31,04	Proz. Ag
II.	0,2268 g	„ = 0,0699 Ag =	30,82	„ Ag
III.	0,4274 g	„ = 0,1305 Ag =	30,54	„ Ag
IV.	0,3313 g	„ = 0,1026 Ag =	30,96	„ Ag

Verlangt für		Gefunden:			
$AgC_{14}H_{27}O_3$		I.	II.	III.	IV.
Ag 30,77	Ag	31,04	30,82	30,54	30,96 Proz.

Die Elementaranalyse wurde mit der geschmolzenen Säure vorgenommen; sie ergab:

I. 0,3170 Substanz lieferten 0,341 H_2O und 0,7994 CO_2 = 11,94 H und 68,72 Proz. C.

II. 0,2276 Substanz lieferten 0,2368 H_2O und 0,5742 CO_2 = 11,56 H und 68,79 Proz. C.

III. 0,1805 Substanz lieferten 0,195 H_2O und 0,4554 CO_2 = 12,00 H und 68,80 Proz. C.

Berechnet für $C_{14}H_{28}O_3$:		Gefunden im Mittel:	
C	68,85	C	68,77 Proz.
H	11,48	H	11,83 Proz.

Diese Werte stützen die Annahme, dafs in der analysierten Verbindung Oxymyristinsäure vorlag.

F.

Das Öl No. 4 sollte mir, da ich in den unverseifbaren Anteilen keine Alkohole gefunden, dazu dienen, über diese Klarheit zu verschaffen. Die Verseifung nahm ich, nachdem ich die Aldehyde mit Kaliumbisulfit abgetrennt, diesmal durch Kochen mit Steigrohr im Wasserbade mit wässeriger Kalilauge vor und betrachtete sie, da jedes Kriterium fehlte, nach drei Tagen als beendet.

Die wässerige Seifenlösung war stark getrübt und unverseifbare Anteile hatten sich auf der Oberfläche abgeschieden. Diese wurden durch Ausschütteln mit Äther separiert und letzterer bei 45° im Wasserbade abdestilliert. Der klare aromatisch riechende Rückstand, der ungefähr die Hälfte des angewandten Öles, also etwa 35 g, betrug, wurde der fraktionierten Destillation unterzogen.

1. Fraktion bis 65° = 3 g nach Äther riechend.
2. Fraktion bis 83° = 3 g alkoholisch riechend.
3. Fraktion bis 100° = wenige Tropfen destillieren unter lebhafter Dampfentwickelung. (Offenbar Wasser mit Spuren von Alkohol und riechendem Öl.)
4. Fraktion bis 190° = unbedeutend.

5. Fraktion bis 220° = desgleichen.
6. Fraktion 220 bis 250° = Hauptanteil, 8 bis 10 g.

Dieser Teil roch schon brenzlig stechend, so dafs ich von Anwendung höherer Wärmegrade absah. Im übrigen mufste ich aber daraus schliefsen, dafs die Verseifung mit wässeriger Kalilauge eine unvollkommene gewesen sei.

In der That bestand die aus der wässerigen, vom Unverseiften befreiten Lösung durch Schwefelsäure abgeschiedene Säure fast nur aus Oxymyristinsäure, denn die Bleiseife, die ich durch Fällen der mit Kalilauge wieder verseiften Säure mit Bleiessig erhielt, gab nach dem Trocknen an Äther nur sehr wenig ab.

Die nach Abscheidung der Fettsäure aus der Seifenlösung erhaltene Flüssigkeit wurde destilliert und das Destillat mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von überschüssiger Natronlauge oxydiert, so lange, als Entfärbung eintrat, hierauf Schwefelsäure im Überschufs zugesetzt und destilliert. Dieses Destillat reduzierte Silbernitrat zu schwarzem, metallischem Silber und aus Merkuronitrat schied es ebenfalls metallisches Quecksilber ab, enthielt also Ameisensäure. Mit Ammoniak teilweise gesättigt, so dafs noch saure Reaktion vorherrschte, gab diese Flüssigkeit mit Eisenchlorid die charakteristische Essigsäurereaktion. Das trockene Salz mit arseniger Säure erhitzt, gab den bekannten Kakodylgeruch. Am Destillat selbst war durch Geruch keinerlei Säure, etwa Buttersäure oder Propionsäure, wahrnehmbar.

Da ich bei der Verseifung sowohl als bei der Reinigung der Gefäfse und Geräte peinlichst jeden Alkohol vermieden, auch der Äther alkoholfrei und die absolute Abtrennung der Aldehyde konstatiert war, bin ich wohl zu dem Schlusse berechtigt, dafs das ätherische Öl Säureester des Methyl- und Äthylalkohols enthält.

Die Fraktionen 1 bis 3 wurden in derselben Weise behandelt, in alkalischer Lösung oxydiert, mit Schwefelsäure übersättigt und destilliert, sie gaben genau dieselben Resultate wie vorstehendes Oxydationsprodukt.

Die 3. bis 4. Fraktion vereinigte ich nochmals mit dem Kolbenrückstande und verseifte von neuem, diesmal mit alkoholischer Kalilauge. Die Seifenlösung wurde mit viel Wasser verdünnt, der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Äther ausgeschüttelt, und von der im Scheidetrichter abgetrennten Lösung der Äther abgedunstet. Die nunmehr unverseift gebliebenen Anteile wurden nochmals fraktioniert und das bis 100° übergehende mit dem abdestillierten Alkohol vereinigt.

Auch darin gelang es mir, auf die vorhin beschriebene Weise Ameisensäure bezw. Methylalkohol in reichlicher Menge nachzuweisen.

Ich möchte hieraus den Schlufs ziehen, dafs der mit wässeriger Kalilauge schwerer verseifbare Veratrumsäureester ein Methylester der Veratrumsäure ist.

Die übrigen Anteile des Öles verhalten sich genau so wie die vorher beschriebenen; ich begnügte mich, durch Feststellung der Schmelz- bezw. Siedepunkte und die entsprechenden Reaktionen die Identität nachzuweisen. Die bei 220° siedenden unverseifbaren Anteile lenkten den polarisierten Lichtstrahl nach links ab: $[\alpha]j = -6{,}05$.

Das Gesamtresultat der Untersuchung ergiebt also für das ätherische Sabadillöl folgende Zusammensetzung:

Oxymyristinsäure und
Veratrumsäure, verestert mit
Äthyl- bezw. Methylalkohol,
Aldehyde der niederen Fettsäuren und
hochsiedendes Polyterpen.

Eine flüchtige Fettsäure ist als solche im Öle nicht enthalten, und ich glaube mit Bestimmtheit behaupten zu können, dafs die von Pelletier und Caventou gefundene Sabadillsäure ein Gemisch der Oxydationsprodukte der Aldehyde mit Spuren von Oxymyristinsäure und Veratrumsäure gewesen ist, denn nach den bei vorliegender Arbeit gesammelten Erfahrungen ist Veratrumsäure sowohl wie Oxymyristinsäure mit Wasserdämpfen in nachweisbaren Mengen flüchtig, und der Geruch nach Buttersäure, den Pelletier und Caventou konstatierten, rührte offenbar von den durch die Verseifung oxydierten Aldehyden her.

Einige allgemeine Bemerkungen über das ätherische Öl der Sabadillsamen seien mir noch gestattet. Die Ester der Veratrumsäure und der Oxymyristinsäure zersetzen sich sehr leicht. Diese Zersetzung geht offenbar bei langem Aufbewahren schon im Samen vor sich; alter Samen verliert den Geruch, so dafs ätherisches Öl bezw. flüchtige Ester durch Destillation mit Wasserdämpfen nicht mehr zu erhalten sind. Aus 100 kg Sabadillsamen, die offenbar lange auf dem Lager zurückgehalten waren, und die ich der Firma Schimmel & Co. übergab, mit dem Ersuchen, das ätherische Öl abzudestillieren, erhielt ich trotz der mustergültigen maschinellen Einrichtungen und der bekannten Exaktheit dieser Weltfirma nur 12 g eines Körpers, der zum gröfsten Teil aus freien Fett-

säuren und zu 25 Proz. aus unverseifbaren, angenehm riechenden Anteilen bestand.

Eine Probe des von Gehe & Co. aus Samen destillierten Öles, das erst neutral reagierte, dissociierte sich bei vierwöchigem Stehen in verschlossener Flasche bei Sommertemperatur, reagierte sauer und schied geschwungene Nadeln, Fettsäure, ab. Durch diese leichte Zersetzlichkeit ist es auch erklärlich, dafs Pelletier und Caventou einen stark sauer reagierenden Ätherauszug erhielten; vielleicht oxydieren sich bei langem Liegen auch die Aldehyde schon im Samen zu den entsprechenden Säuren. Jedenfalls ist der Gehalt der Sabadillsamen an den Aldehyden der niederen Fettsäuren nicht unbeträchtlich; denn aus dem Kalkpulver, das in chemischen Fabriken dadurch erhalten wird, dafs die alkoholische Tinktur des entfetteten Samens mit Ätzkalk neutralisiert wird, und von dem die Firma Gehe & Co. eine Quantität zur Verfügung gestellt hatte, konnte ich durch Auskochen mit Wasser, Zersetzen mit Schwefelsäure, Destillieren und Neutralisieren des Destillats mit Barythydrat eine ganz beträchtliche Menge des nach Buttersäure riechenden Barytsalzes darstellen, die Resultate der Tiegelbestimmung waren jedoch durchaus die gleichen, wie bei der durch Verseifung des aldehydhaltigen Öles und Zersetzen mit Weinsäure u. s. f. erhaltenen Säure bezw. dem Säuregemisch.

Der Gehalt des Samens an ätherischem Öl und Fett ist ein sehr wechselnder. Nach den Kalkulationen der Firma Gehe & Co. schwankt der Fettgehalt zwischen 9 und 17 Proz. Aus 2,2 kg Fett konnte die Firma Schimmel & Co. 70 g flüchtiges Öl herstellen, was jedenfalls als Maximum der möglichen Ausbeute anzusehen ist. Wenn man 13 Proz. als Durchschnittsertrag an fettem Öl annimmt, dürften gute, frische Sabadillsamen ca. 0,32 Proz. ätherischen Öles enthalten.

Durch vorstehende Arbeit ist es mir zwar nicht gelungen, die Existenz der Sabadillsäure Pelletier und Caventou's zu bestätigen, ich glaube aber mit hinreichender Sicherheit klargelegt zu haben, woraus dieses Säuregemisch bestanden hat. Zugleich dürfte es aber von Interesse sein, dafs es mir festzustellen gelang, dafs die Veratrumsäure auch in Form flüchtiger Ester im Sabadillsamen enthalten ist.